

PAT-NO: JP409039420A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09039420 A

TITLE: PROTECTIVE LAYER CLOTHING MATERIAL

PUBN-DATE: February 10, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

USUI, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP07189184

APPL-DATE: July 25, 1995

INT-CL (IPC): B41M005/38, B42D015/10 , C08J007/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a protective layer forming material, with which a protective layer is uniformly and simply formed on the surface of an image produced by a heat transfer method under the condition that the resultant protective layer has enough hardness and flexibility developing neither crack nor bend in combination.

SOLUTION: In this protective layer forming material, which is produced by peelably providing a layer containing an ultraviolet curable compound turning to s resin through curing on a support, the ultraviolet curable compound includes a urethane (meth) activate-based compound and a (meth)acrylate compound containing three or more functional groups.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1997-174546

DERWENT-WEEK: 199716

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Material for formation of protective layer having  
sufficient hardness and good flexibility - has releasable  
layer contg UV hardenable cpd comprising urethane  
(meth)acrylate cpd and (meth)acrylate cpd.

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0189184 (July 25, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 09039420 A</u>	February 10, 1997	N/A	012	B41M 005/38

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09039420A	N/A	1995JP-0189184	July 25, 1995

INT-CL (IPC): B41M005/38, B42D015/10, C08J007/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09039420A

BASIC-ABSTRACT:

A material for formation of a protective layer has a releasable layer contg a UV-hardenable cpd serving as a resin after hardening, on a support. The UV-hardenable cpd contains a urethane (meth)acrylate cpd and a (meth)acrylate cpd having three or more functional gps.

USE - The material is used in eg prodn of ID cards, plastic prods, shoes, books, pencils, clothes, signboards, iron plates, cup and tiles.

ADVANTAGE - The material permits easy formation of a protective layer on image-transferred materials, such as ID cards. The cards obtd have high friction and breaking resistance, storage stability of images and resistance to fabrication.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MATERIAL FORMATION PROTECT LAYER SUFFICIENT HARD FLEXIBLE  
RELEASE

LAYER CONTAIN ULTRAVIOLET HARDEN COMPOUND COMPRISE URETHANE  
METHO  
ACRYLATE COMPOUND METHO ACRYLATE COMPOUND

DERWENT-CLASS: A14 A97 G05 P75 P76

CPI-CODES: A08-C07; A10-E24; A12-B01K; G02-A05;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1843\*R D01 F73 ; P1592\*R F77 D01 ; H0011\*R ; M9999 M2017  
; M9999 M2186 ; M9999 M2813 ; M9999 M2073 ; K9869 K9847 K9790

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND04 ; B9999 B3792 B3747 ; B9999 B4035 B3930 B3838  
B3747 ; B9999 B4988\*R B4977 B4740 ; K9676\*R ; K9483\*R ; Q9999 Q7749  
Q7681 ; Q9999 Q8253 Q8173 ; Q9999 Q9029 ; Q9999 Q7067 Q7056 ; Q9999  
Q7283 ; Q9999 Q8231 Q8173 ; Q9999 Q6893 Q6826 ; Q9999 Q7738 Q7681  
; Q9999 Q7056\*R ; B9999 B5367 B5276 ; B9999 B4091\*R B3838 B3747  
; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B3532 B3372 ; Q9999 Q7205  
Q7114

Polymer Index [1.3]

018 ; H0226

Polymer Index [1.4]

018 ; D01 D11 D10 D12 D26 D55 D51 D57 D58 D63 D93 D94 D95 F27 F26  
F41\*R F91 F41 ; A999 A157\*R

Polymer Index [1.5]

018 ; F13 ; R00994 D01 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F23 ; R00993 D01  
D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F23 F27 F26 ; R05038 D01 D11 D10  
D19 D18 D32 D50 D76 D93 F23 F24 ; A999 A146 ; A999 A771

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-055943

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-144156

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-39420

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/38		7416-2H	B 4 1 M 5/26	1 0 1 B
B 4 2 D 15/10	5 0 1		B 4 2 D 15/10	5 0 1 H
C 0 8 J 7/04			C 0 8 J 7/04	K

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-189184

(22) 出願日 平成7年(1995)7月25日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 白井 英夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 保護層付与材料

(57) 【要約】

【課題】 熱転写法で形成された画像表面に保護層を均一に簡便に形成し、形成した保護層が十分な硬さを有しかつ割れや折れを生じない柔軟性を合わせ持つ保護層を形成する保護層付与材料を提供することである。

【解決手段】 支持体の上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料において、紫外線硬化性化合物が、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物と3官能以上の(メタ)アクリレート化合物を含むことを特徴とする保護層付与材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料において、紫外線硬化性化合物が、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物と3官能以上の（メタ）アクリレート系化合物を含むことを特徴とする保護層付与材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は保護層付与材料に関し、更に詳しくは画像等の記録を有する被保護層付与材料に優れた耐摩擦性等の耐久性を与え、更に画像等に優れた発色性や光沢性を与えることができる保護層付与材料及びこれを用いた保護層付与方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、免許証類、身分証明証、会員証、名刺等のIDカードが普及するようになり、熱転写型IDカードの利用が行なわれている。特に熱移行性の色素を用いる、いわゆる昇華型熱転写方式はフルカラーの画像が容易に形成できることから、IDカードの作成には有効な方法である。特開平6-286350号公報には画像が保護されたIDカードが記載されている。前述したIDカードは、磁気等で認識する箇所が設けられており、この箇所を認識させる機械に擦り付けたりするので、耐摩擦性が要求されるが、顔写真や文字や数字等の画像は耐久性、特に耐摩擦性が劣っているために、記録部及び／または記録していない部分等が損傷し、情報を読み取れなくなる問題があった。この様な問題点を解決する方法としては、画像面に熱硬化性樹脂塗料や放射線硬化性樹脂塗料を塗布及び硬化させる方法もあるが、これらの方法は塗料中の溶剤が画像を侵し変褪色させる恐れがあったり、均一な塗布膜を形成しにくかったり、塗布液の保存性に問題があったり塗布の前後にゴミ等が付着し画面を汚す等の問題がある。又、熱転写方式で保護層を画像面に熱転写（熱融着）させる方法もあるが、この方法では保護層の硬さが不十分でありまた、厚みも薄く、耐久性、特に耐摩擦性を十分満足できる保護層が得られない。そこで紫外線硬化性化合物をバインダーとともに予めフィルムシートに塗布乾燥しておき加熱圧着してから紫外線を照射し塗布層を硬化後、フィルムシートを剥離して画像面に保護層を形成する方法を開発した。しかしながら紫外線硬化性化合物により出来た保護層が十分な硬度を得られず表面に傷がついたり下層の画像まで損傷を受けることがあった。また十分な硬度を得られる紫外線硬化性化合物も有るがこれで作成した保護層は、脆く、被転写体を曲げたり変形させるとヒビが入ったり割れてしまい保護層としての性能を満足出来ないという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱転写法で形成された画像表面に保護層を均一に簡便に形成する事であり、また形成した保護層が十分な硬さを有しかつ割れや折れを生じない柔軟性を合わせ持つ保護層を形成する保護層付与材料を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、支持体の上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料において、紫外線硬化性化合物が、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物と3官能以上の（メタ）アクリレート化合物とを含むことを特徴とする保護層付与材料により達成された。本発明の保護層付与材料は、被保護層付与材料に重ね、熱、圧力で張りつけた後紫外線を照射して硬化又は、熱、圧力で転写後紫外線を照射して形成する。保護層を塗布してあった支持体は、紫外線の照射の前または、後で剥離して除く。被保護層付与材料とは、傷付き易い材料や、擦れ易い材料、光、熱、圧力、空気（酸素等の気体等）、溶剤（水、アルコール等）からの表面に対する影響を避けたい材料等で、表面の保護や補強をしたい材料である。例えば、写真やプリントやテレホンカードやIDカード等のような各種記録材料、各種プラスチック製品（ケース、棚等）、各種雑貨品（靴、本、鉛筆等）、各種布製品（靴、衣類等）、各種金属製品（看板、鉄板等）、各種陶器（茶碗、タイル等）等がある。各種記録材料としては、写真記録材料、印刷材料、昇華型熱転写記録材料、溶融型熱転写記録材料、熱転写記録材料、インクジェット材料、感熱材料、製版印刷材料等が挙げられる。中でも、昇華型熱転写記録材料が好ましい。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の保護層付与材料について説明する。本発明の保護層付与材料は、予め画像等の情報を記録された被保護層付与材料及び／または未記録の被保護層付与材料と、熱及び／または圧力によって、被保護層付与材料と硬化性保護層付与層を重ね合せ、それから、硬化性保護層付与層を硬化し、保護層付与材料の支持体から保護層を剥離することによって画像面上に保護層を形成するか、熱及び／又は圧力によって被保護層付与材料と硬化性保護層付与材料を重ね保護層を支持体から転写し剥離後、紫外線照射により硬化することで保護層を形成する。

【0006】本発明の保護層付与材料の支持体としては従来知られている支持体を使用することができる。具体例を以下に示す。まず、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、アセチルセルロース、弗素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルホン、セロファン、ポリエチレ

ン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリスチレン、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、アイオノマー、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂フィルム、各種のプラスチックフィルムまたはシートが使用される。

【0007】上記支持体の樹脂フィルムは単独で用いても良いし、任意の組合せによる積層体も使用できる。これらの支持体の厚みは、一般に2~360 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、5~100 $\mu$ mの範囲であることが更に好ましいが、支持体の材質によって取扱上の最適値が異なるため、上記範囲に制限されるものではない。また、必要に応じて剥離性を向上させる為の下塗り層を付与してもよい。上記支持体のうちでは、処理温度および処理圧力に耐えることのできるものが好ましく、紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等のフィルムが好ましい。なかでも、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートのフィルムが特に好ましい。

【0008】本発明に使用出来る放射線硬化性樹脂のウレタン(メタ)アクリレート化合物は、分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレートで通常イソシアネート化合物にジオールを反応させ、さらに(メタ)アクリル酸エステルとエステル交換反応で合成される。種々の物が市販されており以下に、具体例をあげる。

(a) ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート  
例えば、東亜合成化学工業(株)の商品名でいえばアロニックスM-1100、M-1200、M-1210、M-1250、M-1260、M-1300、M-1310、大阪有機化学工業(株)の商品名でいえばビスコート812、823、832、新中村化学(株)の商品名でいえばNKエステルU-4HA、U-108A、U-122A、U-200AX、U-340AX、U-1084A、U-6HA、U-324A、UA-100等が挙げられる。

【0009】本発明に使用できる3官能以上の紫外線硬化性化合物は、3官能以上のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルで種々の物が、市販されている。以下に具体例をあげる。

(b) 3官能以上の紫外線硬化性化合物

例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトール

ルヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールポリアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート等があげられる。またこれら3官能以上の紫外線硬化性化合物は複数の物を組み合わせて使用しても良いし、混合物であっても良いし、以下に市販のものを例示する。

【0010】東亜合成化学工業(株)の商品名でアロニックスM-309、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-325、M-330、M-400、新中村化学(株)商品名でいえばNKエステル TMPT、A-TMPT、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMMT、A-9530等が挙げられる。

【0011】本発明の放射線硬化性組成物中には光反応開始剤を用いることが出来る。光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類(ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン等)、ベンズイン類、チオキサントン類、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾ化合物等を挙げることができる。これらの詳細については「紫外線硬化システム」(1989年、総合技術センター)第63頁~第147頁等に記載されている。このような重合開始剤の含有量は、紫外線硬化性化合物100重量部あたり0.5~30重量部が好ましく、特に2~20重量部が好ましい。紫外線硬化性化合物100重量部あたり0.5重量部未満の場合は紫外線を照射したときに硬化速度が極端に遅くなる等の理由で好ましくない。

【0012】本発明の保護層付与材料の紫外線硬化性化合物組成物はバインダーを含んでいてもよい。バインダーとしては紫外線硬化性化合物組成物と相溶しても非相溶でもよく、一般に膜を形成しうる種々の樹脂を用いることができる。好ましくは、被保護層付与材料と接着性の良好な樹脂を用いる。バインダーと紫外線硬化性化合物組成物とを適当な溶剤中に溶解または分散させて塗工液を調製し、前記した支持体の一方の面に、例えば約2~100 $\mu$ m、好ましくは5~40 $\mu$ mの乾燥膜厚になる塗布量で塗布乾燥して保護層を形成することによって得られる。このようなバインダー樹脂は、例えば紫外線硬化性化合物100重量部当たり約20~600重量部の割合で使用するのが好ましい。本発明において、上記の紫外線硬化性化合物組成物およびバインダー樹脂を溶解または分散するための溶剤としては、従来公知の溶剤が自由に使用できる。

【0013】又、上記バインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高いものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、

エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル）、ポリビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート）、ポリビニルアルコール系樹脂（例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール）、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）などが用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリ酢酸ビニルをケン化し、ポリビニルアルコールとし、これにブチルアルデヒドを反応させて合成される。市販品として、電気化学工業（株）製、積水化学（株）製等のものが知られている。本発明に用いるポリビニルブチラールとしては、ポリビニルブチラール含有量が70重量%以上、平均重合度500以上のものが好ましく、更に好ましくは平均重合度1000以上である。市販の商品としては電気化学工業（株）製デンカブチラール3000-1、4000-2、5000A、6000C、積水化学（株）製エスレックBL-1、BL-2、BL-3、BL-S、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BH-3、BX-1、BX-7が優れている。

【0014】上記のような合成樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体等も使用できる。具体的な共重合体としては、ポリ酢酸ビニル-ポリ塩化ビニル共重合樹脂を挙げることができる。また、アクリル樹脂やメタクリル樹脂も挙げられる。アクリル樹脂としては、市販の商品名では、三菱レイヨン（株）製ダイヤナールSE-5437、SE-5102、SE-5377、SE-5649、SE-5466、SE-5482、HR-169、124、HR-1127、HR-116、HR-113、HR-148、HR-131、HR-470、HR-634、HR-606、HR-607、LR-1065、574、143、396、637、162、469、216、BR-50、BR-52、BR-60、BR-64、BR-73、BR-75、BR-77、BR-79、BR-80、BR-83、BR-85、BR-87、BR-88、BR-90、BR-93、BR-95、BR-100、BR-101、BR-102、BR-105、BR-106、BR-107、BR-108、BR-112、BR-113、BR-115、BR-116、BR-117、BR-118等を挙げるこ

ができる。

【0015】本発明が適用される被保護層付与材料としては記録材料が好ましく、記録材料が例えば昇華型熱転写記録材料の場合は、本発明の保護層付与材料を構成するバインダーとしては、昇華型記録材料の受像材料に用いたバインダーと構造及び/又は組成の似たバインダーを使用するのが好ましい。具体的には昇華型熱転写記録材料の受像材料のバインダーがポリエステル系、ポリビニルアルコール系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系等の場合は、本発明の保護層付与材料のバインダーも、ポリエステル系、ポリビニルアルコール系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系等が好ましく、本発明の保護層付与材料の紫外線硬化性化合物としては、ラジカル重合の場合、ウレタンアクリレート系、アクリル系、メタクリル系等が好ましい。

【0016】本発明の剥離可能に設けた放射線硬化性化合物を含有する硬化性保護層は2層以上の層で構成してもよい。その場合、支持体に近い方の層は保護層を形成した時には最外層になるので、ガラス転位点の高い合成樹脂を用いたり、マッティング剤や硬膜剤等を用いて膜面が傷つきにくい構成にすることが望ましい。また、支持体に近い方の層には剥離層を設けてもよい。剥離層としては、硬化性保護層の構成に従い、任意の材料を剥離可能に設けることができる。支持体に遠い方の層はガラス転位点のより低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及び/またはマッティング剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を向上する構成にして、その上に硬化性保護層を保護し、保護層の付与時には剥離してしまうフィルムを設け、表面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にしてもよい。また、支持体に遠い方の層はガラス転位点のより高い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及び/またはマッティング剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を低下しない範囲で表面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキング等の故障を防止する最適点を設計した構成とすることが望ましい。また、放射線硬化性化合物の硬さや、相対する保護層を付与したい材料との接着性を向上させるために、含有量を変えた構成にするのが好ましい。

【0017】本発明の用いる放射線硬化性化合物を含有する硬化性保護層は硬膜剤によって硬化されていてもよい。有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭61-199997号、同58-215398号各公報等に記載されている硬膜剤が使用できる。ポリエステル樹脂に対しては特にイソシアネート系の硬膜剤の使用が好ましい。

【0018】本発明における放射線硬化性化合物組成物中には酸防止剤、帯電防止剤、分散剤、安定剤、顔料、滑剤、マッティング剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせ

て加えることができる。放射線硬化性化合物組成物中には、硬化を阻害しても実用上差し支えない範囲で褪色防止剤を用いてもよい。褪色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号公報記載の化合物も有効である。

【0019】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物（米国特許第3,533,794号明細書等）、4-チアゾリドン系化合物（米国特許第3,352,681号明細書等）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭56-2784号公報等）、その他の特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号各公報等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号公報記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。金属錯体としては、米国特許第4,241,155号明細書、同第4,245,018号明細書第3〜36欄、同第4,254,195号明細書第3〜8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号公報（27）〜（29）ページ、特開平1-75568号、特開昭63-199248各公報号等に記載されている化合物がある。

【0020】有用な褪色防止剤の例は特開昭62-215272号公報（125）〜（137）ページに記載されている。これらの褪色防止剤や紫外線吸収材は、保護層付与材料の放射線硬化性化合物組成物中、硬化を阻害しないように予め保護層付与材料より、保護層が付与される前に被保護層付与材料に含有させておいてもよいし、褪色防止剤供与材料等から転写させる等の方法で外部から被保護層付与材料に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせて使用してもよい。

【0021】保護層付与材料の放射線硬化性化合物組成物中の構成層には塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を用いることができる。これらの具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号各公報等に記載されている。また、離型剤、褪色防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、その他の疎水性化合物を水溶性バインダー中に分散する際には、分散助剤として界面活性剤を用いるのが好ましい。この目的のためには、上記の界面活性剤の他に、特開昭59-157636号公報の37〜38ページに記載の界面活性剤が特に好ましく用いられる。

【0022】保護層付与材料にはマット剤を用いること

ができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレート等の特開昭61-88256号（29）頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズ等の特開昭63-274944号、同63-274952号各公報記載の化合物がある。

【0023】保護層付与材料には、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号公報第8〜17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号各公報等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油等のオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂等の固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0024】本発明において、保護層付与材料には保護層の支持体に近い層及び／または剥離層中に離型剤を含有させてもよい。離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、シリコン系樹脂の微粉末、フッ素系樹脂の微粉末等の固形あるいはワックス状物質：フッ素系、リン酸エステル系等の界面活性剤：パラフィン系、シリコン系、フッ素系のオイル類等、従来公知の離型剤がいずれも使用できる。シリコンオイルとしては、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、エポキシ変性、ポリエーテル変性、アルキル変性等の変性シリコンオイルを単独あるいは2種以上併用して用いることができる。その例としては、信越シリコン（株）発行の「変性シリコンオイル」技術資料の6〜18B頁に記載の各種変性シリコンオイルを挙げることができる。有機溶剤系のバインダー中に用いる場合は、このバインダーの架橋剤と反応しうる基（例えばイソシアネートと反応しうる基）を有するアミノ変性シリコンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散して用いる場合は、カルボキシ変性シリコンオイル（例えば信越シリコン（株）製：商品名X-22-3710）あるいはエポキシ変性シリコンオイル（例えば信越シリコン（株）製：商品名KF-100T）が有効である。

【0025】本発明において保護層付与材料は、支持体や保護層、剥離層、接着層等の各層間に中間層を有してもよい。中間層は構成する材質により、クッション層、色素等の拡散防止層のいずれか又はこれらの2つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。色素等の拡散防止層は、特に熱移行性色素が支持体に拡散するのを防止する役目を果たすものである。この拡散防止層を構成するバインダーとしては、水溶性でも有機溶剤可溶性でもよいが、水溶性のバインダーが好ましく、その例としては前述の保護層付与材料のバインダー、またはゼラチン等が好ましい。

【0026】本発明において、保護層付与材料を構成す



る保護層、クッション層、拡散防止層、接着層等には、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン、酸化チタン、アルミナ等の微粉末を含有させてもよい。

【0027】本発明の保護層付与材料の保護層の支持体への塗布するは、保護層形成用塗工液を、ダブルロールコート、スリットコート、エアナイフコート、ワイヤーバーコート、スライドホッパー、スプレーコーティング、ブレードコート、ドクターコート、スクイズコート、コンマコーター、リバースロールコート、トランスファーロールコート、エクストロージョンコート、カーテンコート、ダイコート、グラビアロールによる塗工法、押し出し塗布法、ロール塗布法等の公知の方法を用いて塗布することができる。

【0028】本発明の被保護層付与材料と保護層付与材料を重ね合わせる方法としては、熱及び／又は圧力を用いる。熱及び／又は圧力は、一般の熱ヒートローラー、ラミネーター、ホットスタンプ、電熱板、サーマルヘッド、レーザー等を用いることができる。

【0029】本発明の硬化性保護層の硬化方法について一般的な例を挙げるが、以下に限定されない。電子線照射を用いる場合は、透過力、硬化力の面から加速電圧が100～1000KVであり、より好ましくは100～300KVの電子線加速器を用い、ワンパスの吸収線量が0.5～20Mradになるようにすることが好ましい。加速電圧、あるいは電子線照射量がこの範囲より低いと電子線の透過力が低過ぎて支持体の内部まで十分な硬化が行われず、またこの範囲より大き過ぎるとエネルギー効率が悪化するばかりでなく、支持体の強度低下や樹脂、添加剤の分解等品質上好ましくない影響が現れる。電子線加速器としては、例えば、エレクトロカーテンシステム、スキャンニングタイプ、ダブルスキャンニングタイプ等のいずれでもよい。なお、電子線照射に際しては酸素濃度が高いと電子線硬化樹脂の硬化が妨げられるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0030】紫外線照射の場合は、80W/cm以上の\*40

熱転写色素供与層塗布用インク組成物

イエロー層用インク組成物

色素(下記化合物1)	2.7(g)
色素(下記化合物2)	0.3(g)
ポリビニルブチラール(デンカブチラール5000A)	
電気化学工業製商品名)	3(g)
シリコンオイル(信越化学製商品名KF-857)	0.05ml
トルエン	50ml
メチルエチルケトン	50ml
ポリイソシアネート(武田薬品製商品名タケネート)	0.05ml

\*ランプを用いることが好ましい。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等があり、オゾン発生が少ないオゾンレスタイプもある。

【0031】前述したレーザー光として、例えば、アルゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザー、銅、金及びカドミウムのような金属蒸気レーザー、ルビーやYAGのような固体レーザー、または750～870nmの赤外域で放出するガリウムヒ素のような半導体レーザー等のレーザーが使用できる。しかしながら実際的には、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが有効である。レーザーを用いるシステムでは、保護層付与材料はレーザー光を強く吸収する材料を含有することが好ましい。熱転写色素供与材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くの放射線硬化性化合物にその熱を伝達し、硬化される温度まで加熱される。この吸収性材料は放射線硬化性化合物の被保護層付与材料との接着面に層を成して存在し、及び／または放射線硬化性化合物と混合される。レーザービームは保護層付与面の形状を表す電気信号で変調され、必要ある領域の保護層のみが加熱、硬化されて保護層を形成する。

【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、以下の具体例に限定されるものではない。

(実施例)

被保護層付与材料の作製：R-1～R-4

熱転写色素供与材料(1)の作成

片面に熱硬化アクリル樹脂からなる耐熱滑性層を設けた厚さ6μm、幅50mmのポリエステルフィルムを支持体とし、この支持体の耐熱滑性層を設けた側と反対側の面に、墨版用グラビアインクにて10mm長の検知マークと下記組成の色素供与層形成用インク組成物において、昇華型熱転写用色素とバインダー樹脂を表1に示したように種々変えて、乾燥後の塗布量が1.2g/m<sup>2</sup>となるように長さ100mmで面順次に塗布して色素供与材料(1)を作成した。

【0033】

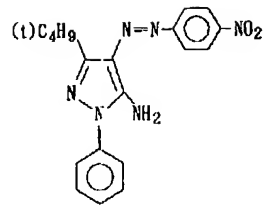
11

12

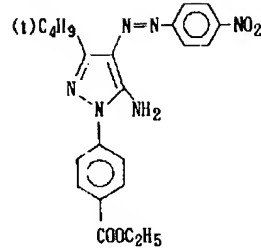
D110N)

【0034】

\* \* 【化1】



化合物 1



化合物 2

【0035】

マゼンタ層用インク組成物

色素(下記化合物3)

1.8 (g)

色素(下記化合物4)

1.2 (g)

ポリビニルブチラール(デンカブチラール5000A  
電気化学工業製)

3 (g)

シリコーンオイル(信越化学製商品名KF-96)

0.05 ml

トルエン

50 ml

メチルエチルケトン

50 ml

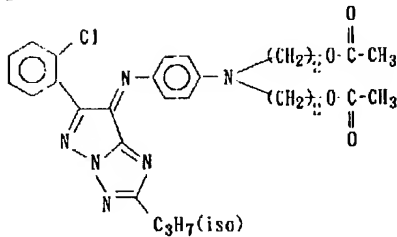
ポリイソシアネート(武田薬品製タケネートD110N)

0.05 ml

【0036】

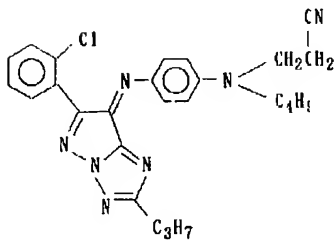
※【0037】

【化2】



30

化合物 3



40

化合物 4

※

シアン層用インク組成物

色素(下記化合物5)

1.8 (g)

色素(下記化合物6)

1.2 (g)

ポリビニルブチラール(デンカブチラール5000A  
電気化学工業製)

3 (g)

シリコーンオイル(信越化学製KF-96)

0.05 ml

トルエン

50 ml

メチルエチルケトン

50 ml

13

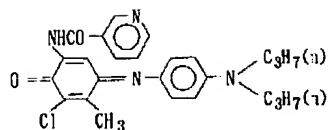
ポリイソシアネート(武田薬品製タケネートD110N)

14

0.05ml

【0038】

【化3】



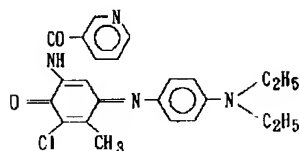
化合物5

\*【0039】色素受像材料R-1の作成

厚さ760 $\mu$ mの積層型塩化ビニルカード上に下記組成の色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが8 $\mu$ mとなるように塗布して熱転写色素受像材料R-1を作製した。サンプルサイズは100mm×140mmにカットした。

【0040】

10



化合物6

\*

色素受像材料塗布用組成物

ポリエステル樹脂(TP220:商品名、日本合成化学製)	100g
シリコンオイル(KF-857:商品名、信越化学製)	0.1g
ポリイソシアネート(KP90:商品名、大日本インキ製)	10g
メチルエチルケトン	400ml
トルエン	100ml

【0041】色素受像材料R-2の作成

※組成にかえて、色素受像材料R-1と同様にして作製した。

色素受像材料R-1の色素受像材料塗布用組成物を下記※

色素受像材料塗布用組成物

ポリビニルブタチール樹脂 (エスレックBLS:商品名、積水化学工業製)	100g
ポリイソシアネート(KP90:商品名、大日本インキ製)	10g
メチルエチルケトン	400ml
トルエン	100ml

【0042】色素受像材料R-3の作成

厚み760 $\mu$ mの積層型白色ポリエチレンテレフタレートカード上に色素受像材料R-1と同じ色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが8 $\mu$ mとなるように塗布して熱転写色素受像材料(R-3)を作製した。サンプルサイズは85mm×54mmにカットした。

【0043】色素受像材料R-4の作成

厚み760 $\mu$ mの積層型白色ポリエチレンテレフタレートカード上に色素受像材料R-2と同じ色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが8 $\mu$ mとなるように塗布して熱転写色素受像材料R-4を作製した。サンプルサイズは85mm×54mmにカットした。上記のようにして得られた色素供与材料★

保護層付与層塗布用組成物

バインダー樹脂(表1中に記載)	x g
放射線硬化性化合物(表1中に記載)	y-1 g
放射線硬化性化合物(表1中に記載)	y-2 g

★(1)と色素受像材料R-1~R-4を各々色素供与量と受像層が接するように重ね合わせて、熱転写色素供与材料の支持体側から、サーマルヘッドを用い、出力0.3W/ドット、ドット密度12ドット/mmの条件でパルス巾を2~15msec、で段階的に変化させて顔写真像を印字して、被保護層付与材料R-1~R-4を形成した。

40 【0044】保護層付与材料の作成:P-1~P-26

厚み100 $\mu$ mの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成の補だ層付与層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが22 $\mu$ mとなるように塗布して保護層付与材料P-1~P-26を作製した。サンプルサイズは100mm×60mmにカットした。

(9)

特開平9-39420

15  
反応開始剤 (イルガキュア651)  
メチルエチルケトン  
トルエン

16  
4 g  
400ml  
100ml

【0045】

\* \* 【表1】  
表 1

保護層材料 No.	バインダー樹脂	添加量 x (g)	紫外線硬化性化合物ウレタン系アクリレート	添加量 y <sub>1</sub> (g)	紫外線硬化性化合物多官能アクリレート	添加量 y <sub>2</sub> (g)	備考
P-1	ポリエステル樹脂 TP220 (日本合成化学製)	60	ウレタンアクリレート U-6HA (新中村化学製)	24	ペンタエリスリトールペンタメタアクリレート A9530 (新中村化学製)	16	
P-2	"	60	"	20	"	20	
P-3	"	60	"	16	"	24	
P-4	"	60	"	12	"	28	
P-5	アクリル樹脂ダイナール BR87 (三菱レイヨン製)	60	"	16	"	24	
P-6	アクリル樹脂ダイナール BR87 メタオールエスレック BLS (積水化学製)	48 12	"	24	"	16	
P-7	"	"	"	20	"	20	
P-8	"	"	"	16	"	24	
P-9	"	"	"	12	"	28	

【0046】

※ ※ 【表2】  
表 1 (つづき)

保護層材料 No.	バインダー樹脂	添加量 x (g)	紫外線硬化性化合物ウレタン系アクリレート	添加量 y <sub>1</sub> (g)	紫外線硬化性化合物多官能アクリレート	添加量 y <sub>2</sub> (g)	備考
P-10	アクリル樹脂ダイナール BR87 メタオールエスレック BLS (積水化学製)	48 12	ウレタンアクリレート U-6HA (新中村化学製)	8	ペンタエリスリトールペンタメタアクリレート A9530 (新中村化学製)	32	
P-11	アクリル樹脂ダイナール BR87 メタオールエスレック BLS	56 14	ウレタンアクリレート U-4HA	15	トリメチロールプロパントリメタアクリレート (新中村化学製)	15	
P-12	"	"	"	12	"	18	
P-13	"	"	"	15	ペンタエリスリトールトリアクリレート (新中村化学製)	15	
P-14	"	"	"	12	"	18	
P-15	"	48 12	ウレタンアクリレート U-324A	15	ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学製)	15	
P-16	"	"	"	12	"	28	
P-17	"	"	"	12	トリメチロールプロパントリメタアクリレート (新中村化学製)	28	
P-18	"	"	"	20	"	20	

【0047】

★ ★ 【表3】

表 1 (つづき)

保護層付与材料 No.	バインダー樹脂	添加量 x (g)	紫外線硬化性化合物の レタン系アクリレート	添加量 y <sub>1</sub> (g)	紫外線硬化性化合物 多官能アクリレート	添加量 y <sub>2</sub> (g)	備 考
P-19	アクリル樹脂ダイセナー-B BR87 イソラ-ルエスレック BLS	48 12	ウレタンアクリレート U-6HA	16	トリメチロールプロパントリアクリレート ジペンタエリスリトールペンタヘキサ アクリレート	12 12	
P-20	"	"	"	16	ペンタエリスリトールトリアクリレート ジペンタエリスリトールペンタヘキサ アクリレート	12 12	
P-21	"	"	"	16	"	6 18	
P-22	"	"	"	40		-	比較例
P-23	"	"	-	-	ジペンタエリスリトール ペンタヘキサアクリレ ート A9530	40	比較例
P-24	"	"	-	-	トリメチロールプロパン トリアクリレート	40	比較例
P-25	ポリエステル樹脂 TP220	60	ウレタンアクリレート U-6HA	40	-	-	比較例
P-26	"	80	-	-	ジペンタエリスリトール ペンタヘキサアクリレ ート A9530	40	比較例

【0048】作製した保護層付与材料P-1～P-26と被保護層付与材料R-1～R-4を保護層を付与する面と保護層を170℃、9kg重/m<sup>2</sup>、1mm/秒のラミネーターを通して重ね合わせ、保護層付与材料の支持体を剥離し、その後、50mmの距離から400Wの水銀灯を用いて、5秒間照射した。また、上記の組合せのうち、任意の保護層付与材料と被保護層付与材料を保護層を付与する面と保護層を同じラミネーターを通して重ね合わせ、その後、同じ水銀灯を用いて5秒間照射した後、保護層付与材料の支持体を剥離した。このとき得られた材料を下記表2に示した。

【0049】この時得られた試料について保護層の剥離性を目視で確認した。完全に転写し容易に剥離できるものを○、一部がはがれたり付着面が浮いているもの△、転写が不十分なものと容易に付着面からはがれたり取れるものを×とした。各材料による結果は表2に示す。

【0050】得られた材料の保護層の耐摩擦性について \*

20 \*て、JIS K6718-1983に記載されているように先端半径0.1mm、頂角60°のサファイア針を用いて、加重量を200gで均一にかけ、移動スピード5mm/秒の条件で表面硬さ試験機を用いて試験し、目視にて確認した。全く傷の付かなかったものを○、細かいこすった跡の残る程度のもの△、傷がつき、ささくれ立ったり粉が付くもの×とした。結果は下記表2に示した。

【0051】得られた試料をカードの長辺の中央部を中心にし、短辺に平行に+90°から-90°にカードを折りまげもどす操作を5回くり返す。この時保護層表面の折り曲げ部周辺を目視で観察し、変化のないもの○、ヒビや割れが生じているもの×と評価した。結果を表2に示す。

【0052】

【表4】

表 2

No.	保護層付与材料No.	被保護層付与No.	剝離性	耐摩損性	耐折曲性	備 考
1	P-1	R-1	○	△	○	本発明
2	P-2	"	○	○~△	○	"
3	P-3	"	○	○	○	"
4	P-4	"	○	○	○	"
5	P-1	R-2	○	△	○	"
6	P-2	"	○	○~△	○	"
7	P-3	"	○	○	○	"
8	P-4	"	○	○	○	"
9	P-5	R-3	○	○	○	"
10	P-6	"	○	○	○	"
11	P-7	"	○	○	○	"
12	P-8	"	○	○	○	"
13	P-9	"	○	○	○	"
14	P-10	"	○	○	○	"
15	P-11	"	○	○	○	"
16	P-12	"	○	○	○	"
17	P-13	"	○	○	○	"
18	P-14	"	○	○	○	"
19	P-15	"	○	○	○	"
20	P-16	"	○	○	○	"
21	P-17	"	○	○	○	"
22	P-18	"	○	○	○	"
23	P-19	"	○	○	○	"
24	P-20	"	○	○	○	"
25	P-21	"	○	○	○	"
26	P-5	R-4	○	○	○	"

【0053】

\*30\*【表5】

表 2 (つづき)

No.	保護層付与材料No.	被保護層付与No.	剥離性	耐摩擦性	耐折曲げ性	備 考
27	P-6	R-4	○	○	○	本発明
28	P-7	"	○	○	○	"
29	P-8	"	○	○	○	"
30	P-9	"	○	○	○	"
31	P-10	"	○	○	○	"
32	P-11	"	○	○	○	"
33	P-12	"	○	○	○	"
34	P-13	"	○	○	○	"
35	P-14	"	○	○	○	"
36	P-15	"	○	○	○	"
37	P-16	"	○	○	○	"
38	P-17	"	○	○	○	"
39	P-18	"	○	○	○	"
40	P-19	"	○	○	○	"
41	P-20	"	○	○	○	"
42	P-21	"	○	○	○	"
43	P-22	R-3	○	×	○	比較例
44	P-23	"	△	○	×	"
45	P-24	"	△	○	×	"
46	P-22	R-4	○	×	○	"
47	P-23	"	△	○	×	"
48	P-24	"	△	○	×	"
49	P-25	R-1	○	×	○	"
50	P-26	"	△	×	○	"
51	P-25	R-2	○	○	×	"
52	P-26	"	△	○	×	"

【0054】表2に示されるように、本発明の保護層付与材料を用いると、簡便な操作で生産性に優れ、更に、耐久性、特に耐摩擦性に優れた保護層を被保護層付与材料に形成できる。

【0055】

30\*【発明の効果】本発明の保護層付与材料を用いると、簡単な操作でIDカード等の画像等を転写した被保護層付与材料に保護層を付与でき、また保護層を付与されたIDカード等は耐摩擦性、耐折れ性、及び画像保存性、耐改ざん性に優れるという特性を付与することができる。

\*

PTO 03-5326

Japanese Kokai Patent Application  
No. Hei 9[1997]-39420

Protective Layer Forming Material

Hideo Usui

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. SEPTEMBER 2003  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY



JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 9[1997]-39420

Int. Cl. <sup>5</sup> :	B 41 M 5/38 B 42 D 15/10 C 08 J 7/04 B 41 M 5/26
Sequence Nos. for Office Use:	7416-2H
Filing No.:	Hei 7[1995]-189184
Filing Date:	July 25, 1995
Publication Date:	February 10, 1997
No. of Claims:	1 (Total of 12 pages; OL)
Examination Request:	Not filed

PROTECTIVE LAYER FORMING MATERIAL

[Hogoso tuyozairyo]

Inventor:	Hideo Usui
Applicant:	000005201 Fuji Photo Film Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A protective layer forming material, wherein a layer containing an ultraviolet-curing compound that can cure to form a resin is provided on a support in such a manner that it can be peeled, where said protective layer forming material is characterized in that the ultraviolet-curing compound comprises a urethane (meth)acrylate compound and a (meth)acrylate compound having three or more functional groups.

### Detailed explanation of the invention

[0001]

#### Industrial application field

The present invention relates to a protective layer forming material. In additional detail, it relates to a protective layer forming material and a protective layer formation method whereby a material for forming a protective layer coating, having recording information such as an image, is endowed with superior durability such as abrasion resistance, and in addition, provides an image, etc., that has excellent coloration and luster.

[0002]

#### Prior art

In recent years, ID cards such as licenses, personal identification cards, employee identification cards and name tags have proliferated widely, and along therewith, thermal transfer ID cards have come into use. In particular, sublimation thermal transfer systems employing thermal transfer dyes allow full color images to be readily formed, and these methods are thus effective in the production of ID cards. An image-protected ID card is disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 6[1994]-286350. This ID card is provided with a magnetic or other identification site, and the card is swiped through a device when this site is to be identified. Consequently, the card must be abrasion resistant. However, because the image comprising a face, letters or numbers has inferior durability, particularly with regard to abrasion resistance, the recorded regions and/or nonrecorded regions are damaged, leading to problems with reading the information. In order to solve these types of problems, there are methods in which thermosetting resin paint or radiation-curing resin paint is applied to the surface of an image, and is cured thereupon. However, there is the danger that the image will be altered or will fade due to solvents in the paint, and formation of a uniform paint film is difficult. In addition, there have been problems with paint liquid storage properties, and problems with soiling of the surface due to attachment of dust or other material before and after painting. In addition, there are also methods in which a protective layer is thermally transferred to an image surface using a thermal transfer system (thermal fusion). However, curing of the protective layer is insufficient with this method, and a layer that provides adequate durability, particularly in regard to abrasion resistance, is not obtained, regardless of the thickness of the layer. Thus, a method has been proposed wherein an ultraviolet-curing compound and binder are applied and dried on a film-forming sheet, and after hot-pressing, the material is irradiated with ultraviolet light to cure the coating layer, whereupon the film sheet is peeled off in order to form a protective layer on the image surface. However, protective layers that have been formed from ultraviolet-curing compounds have not had sufficient hardness, resulting in surface scratching, or damage that

penetrates to the image layer below. In addition, ultraviolet-curing compounds that attain sufficient hardness exist, but the protective layers formed from such substances are brittle, or experience breaking and cracking when the film carrying the transferred layer is bent or deformed. As a result, these materials are insufficient in terms of performance as protective layers.

[0003]

Problems to be solved by the invention

The object of the present invention is to allow a uniform protective layer to be readily formed on an image surface by thermal transfer, and in addition, to offer a protective layer forming material for forming a protective layer that has sufficient hardness, while also being flexible so that it will not crack or break.

[0004]

Means to solve the problems

The above objects of the present invention were achieved by means of a protective layer forming material, wherein a layer containing an ultraviolet-curing compound that can cure to form a resin is provided on a support in such a manner that it can be peeled, and the ultraviolet-curing compound comprises a urethane (meth)acrylate compound and (meth)acrylate compound having three or more functional groups. The protective layer forming material of the present invention is formed by layering it onto the material that is to be provided with a protective layer, followed by heating and compressing the material to affix it. The material is then irradiated with ultraviolet light, or alternatively, is subjected to thermal transfer by heating and compression, followed by irradiation with ultraviolet light. The support that is coated with the protective layer is thus peeled away before or after irradiation with ultraviolet light. Examples of materials that are to be provided with a protective layer include materials that need surface protection or reinforcement because they are readily marred, readily abraded, or susceptible to surface modification due to light, heat, pressure or air (e.g., gaseous materials such as oxygen) and solvents (e.g., water and alcohol). Examples of materials that may be cited include various types of recording materials used for photography or printing, telephone cards, ID cards, various types of plastic materials (cases, stands, etc.), various types of sundry items (leather, wood, pencils, etc.), various types of wearable goods (shoes, clothing, etc.), various types of metal products (e.g., sign plates and iron plates) and various types of ceramic materials (e.g., tea bowls and tile). Examples of various types of recording materials include photographic recording materials, printing materials, sublimation thermal transfer recording materials, fusion thermal transfer recording materials, thermal transfer recording materials, inkjet materials,

thermosensitive materials, gravure printing materials and other such materials. Among these materials, sublimation thermal transfer recording materials are preferred.

[0005]

Mode of implementation of the invention

The protective layer forming material of the present invention will be described below. The protective layer forming material of the present invention involves using heat and/or pressure to laminate a layer for providing a curable protective layer on a material to be provided with the protective layer, onto a material to be provided with the protective layer having recorded information such as a preformed image, and/or a material to be provided with a protective layer without recorded information. The curable protective layer is then cured, followed by separation of the protective layer from the support for the protective layer forming material, thus forming a protective layer on the image surface. Alternatively, a protective layer can be formed by using heat and/or pressure to laminate the material for forming the curing protective layer onto the material to be provided with the protective layer, followed by transfer of the protective layer from the support, and subsequent curing by means of irradiation with ultraviolet light.

[0006]

Examples of supports for the protective layer forming material of the present invention that may be used are typical supports that have been previously known. Specific examples include polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polyamide, polycarbonate, cellulose ester, acetylcellulose, fluoropolymers, polyether, polyacetal, polyolefin, polyimide, polyphenylene sulfide, polypropylene, polysulfone, Cellophane, polyethylene, polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, polyester, polystyrene, ethylene/vinyl acetate copolymer, ethylene/vinyl alcohol copolymer, ionomer, polyvinyl acetal, polyvinyl chloride, polyether sulfone, polyether ether ketone, polyether imide, polyacrylate, polymethyl methacrylate and other resin films, and various types of plastic films or sheets.

[0007]

The aforementioned resin film supports may be used individually, or laminates may be used in desired combinations. The preferred thickness of the support is generally in the range of 2-360  $\mu\text{m}$ , with a range of 5-100  $\mu\text{m}$  being additionally desirable. However, because the optimal thickness for handling will be different depending on the support material, values are not restricted to the above range. In addition, an undercoating layer may be provided in order to improve the mold-release properties as desired. Among the above supports, materials that can withstand treatment temperatures and treatment pressures are preferred, and preferred examples

include paper, polyethylene terephthalate film, polyester, polycarbonate, polyamide and other films. Among these materials, polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate films are particularly desirable.

[0008]

Urethane (meth)acrylate compounds which are radiation-curing resins that may be used in the present invention are (meth)acrylates that have urethane bonds in their molecules, and are synthesized by means of allowing diol to react with ordinary isocyanate compound, followed by additional ester-exchange reactions with (meth)acrylate ester. There are various commercially available materials, and specific examples are presented below.

(a) Urethane acrylate, urethane methacrylate, e.g., Aronix M-1100, M-1200, M-1210, M-1250, M-1260, M-1300 and M-1310, which are trade names of Toa Gosei, Viscoat 812, 823 and 832, which are trade names of Osaka Organic Chemical Industry, and NK Ester U-4HA, U-108A, U-122A, U-200AX, U-340AX, U-1084A, U-6HA, U-324A and UA-100, which are trade names of Shin Nakamura Chemical.

[0009]

With regard to the ultraviolet-curing compounds having three or more functional groups that may be used in the present invention, there are various commercially available alcohol (meth)acrylate esters. Specific examples are presented below.

(b) Ultraviolet-curing compounds having three or more functional groups, such as pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetra-acrylate, pentaerythritol tetramethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, dipentaerythritol tetra-acrylate, dipentaerythritol tetramethacrylate, dipentaerythritol hexa-acrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, dipentaerythritol penta-acrylate, dipentaerythritol pentamethacrylate, pentaerythritol polyacrylate and dipentaerythritol polyacrylate. In addition, ultraviolet-curing compounds that have three or more functional groups may be used in combinations of multiple types, and mixtures may also be used. The following are examples of commercially available products.

[0010]

Aronix M-309, M-305, M-309, M-310, M-315, M-320, M-325, M-330 and M-400, which are trade names of Toa Gosei Chemical, and NK Ester TMPT, A-TMPT, A-TMM-3, A-TMM-3L, A-TMMT and A-9530, which are trade names of Shin Nakamura Chemical.

[0011]

Photoreaction initiators may be used in the radiation-curing compositions of the present invention. Examples of photopolymerization initiators that may be cited include benzophenones, acetophenones (e.g., dichloroacetophenone and trichloroacetophenone), benzoin, thioxanthenes, Michler's ketone, benzyl, benzoin alkyl ethers, benzyl dimethyl ketal, tetramethylthiuram monosulfide, and azo compounds. Details regarding these compounds are presented on pp. 63-147 of "Ultraviolet-curing Systems" (General Technology Center, 1989). The content of this photopolymerization initiator is preferably 0.5-30 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the ultraviolet-curing compound, with 2-20 parts by weight being particularly desirable. If the amount is less than 0.5 part by weight with respect to 100 parts by weight of the ultraviolet-curing compound, then the curing rate when the material is irradiated with ultraviolet light will be extremely slow, which is undesirable.

[0012]

The ultraviolet-curing compound composition of the protective layer forming material of the present invention may also contain binder. The binder may be various types of resins that are compatible or incompatible with the ultraviolet-curing compound composition, but which typically can form films. It is preferable for a resin to be used which has good adhesive properties with respect to the material to be provided with a protective layer. The binder and the ultraviolet-curing compound composition are dissolved or dispersed in an appropriate solvent to prepare a coating liquid, and this material is then applied and dried at a coating amount sufficient to produce a dry film thickness of, for example, about 2-100  $\mu\text{m}$ , with 5-40  $\mu\text{m}$  being preferred, thereby forming a protective layer. This type of binder resin is preferably used, for example, at a ratio of about 20-600 parts by weight with respect to 100 parts by weight of ultraviolet-curing compound. In the present invention, typical well-known solvents can be used, as desired, as the solvent for dissolving or dispersing the aforementioned binder resin and ultraviolet-curing compound composition.

[0013]

In addition, any typical binder resin that is well known in its use towards these objectives may be used as the aforementioned binder resin, and a material having high heat resistance is typically selected. Examples of materials that may be used include polyamide resins, polyester resins, epoxy resins, polyurethane resins, polyacrylic resins (e.g., polymethyl methacrylate, polyacrylamide or polystyrene-2-acrylonitrile), polyvinylpyrrolidone and other vinyl-based resins, polyvinyl chloride resins (e.g., vinyl chloride-vinyl acetate copolymers), polycarbonate resins, polystyrene, polyphenylene oxide, cellulose resins (e.g., methylcellulose, ethylcellulose,

carboxymethylcellulose, cellulose acetate hydrogen phthalate, cellulose acetate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butyrate, and cellulose triacetate), polyvinyl alcohol resins (e.g., polyvinyl alcohol, polyvinyl butyral and other partially saponified polyvinyl alcohols), petroleum resins, rosin derivatives, coumarone-indene resins, terpene resins and polyolefin resins (e.g., polyethylene and polypropylene). Compounds used as polyvinyl alcohol resins are synthesized by saponification of polyvinyl acetate to produce a polyvinyl alcohol, followed by reaction with butyraldehyde. Well-known commercially-available products are those manufactured by Denki Kagaku Kogyo K.K. and Sekisui Chemical Co., Ltd. The polyvinyl butyral used in the present invention is preferably a material with a polyvinyl butyral content of 70 wt% or greater and an average degree of polymerization of 500 or greater, with an average degree of 1000 or greater being preferred. Examples of commercially-available products include Denka Butyral 3000-1, 4000-2, 5000A, 6000C manufactured by Denki Kagaku Kogyo, and S-Lec BL-1, BL-2, BL-3, BL-S, BX-L, BM-1, BM-2, BM-5, BM-S, BH-3, BX-1 and BX-7, manufactured by Sekisui Chemical.

[0014]

In addition to the above types of synthetic resins, mixtures and copolymers thereof may also be used. Specific examples of copolymers that may be cited include polyvinyl acetate-polyvinyl chloride copolymers. In addition, acrylic resin and methacrylic resins can also be cited as examples. Examples of acrylic resins that are commercially available products include Dianal SE-5437, SE-5102, SE-5377, SE-5649, SE-5466, SE-5482, HR-169, 124, HR-1127, HR-116, HR-113, HR-148, HR-131, HR-470, HR-634, HR-606, HR-607, LR-1065, 574, 143, 396, 637, 162, 469, 216, BR-50, BR-52, BR-60, BR-64, BR-73, BR-75, BR-77, BR-79, BR-80, BR-83, BR-85, BR-87, BR-88, BR-90, BR-93, BR-95, BR-100, BR-101, BR-102, BR-105, BR-106, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, BR-116, BR-117 and BR-118, manufactured by Mitsubishi Rayon.

[0015]

It is preferable for a recording material to be used as the material to be provided with a protective layer in the present invention. When the recording material is a sublimation thermal transfer recording material, for example, the binder that constitutes the material for providing the protective coating of the present invention is preferably a binder that is similar in structure and/or composition to binders used in the image-receiving material of the sublimation recording material. Specifically, when the binder in the image-receiving material of the sublimation thermal transfer recording material is a polyester, polyvinyl alcohol, polycarbonate or polyacrylic material, then the binder used in the protective layer forming material of the present

invention also is preferably a polyester, polyvinyl alcohol, polycarbonate or polyacrylic material. When radical polymerization is to occur, examples of preferred ultraviolet-curing compounds for the material for providing a protective layer of the present invention include urethane acrylate-based materials, acrylic materials and methacrylic materials.

[0016]

The curable protective layer containing the peelable radiation-curing compound of the present invention can consist of two or more layers. In this case, the layer that is nearest the support is the outermost layer when the protective layer is formed, and so a synthetic resin with a high glass-transition temperature is used. In addition, it is preferable for the layer to be constituted in such a manner that the film surface is rendered resistant to scratching by means of using matting agents, film hardeners or other such substances. In addition, a peeling layer may also be provided on the layer that is nearest to the substrate. The peeling layer can be provided using any peelable material in accordance with the constitution of the curing protective layer. A constitution can thus be produced wherein the layer that is farthest from the support is a synthetic resin having a low glass transition temperature, where high-boiling organic solvent and/or matting agent are used in amounts that are at the lowest required limit, or not at all, thereby improving the adhesive properties with respect to the material to be provided with the protective layer. Alternatively, a constitution can be produced wherein a curable protective layer is provided on top of this layer, and a film is also provided that is peeled off when affixing the protective layer, thus preventing problems such as surface tackiness, adhesion to other materials, or self-blocking. Moreover, a constitution can also be used wherein the layer that is farthest from the support is a synthetic resin that has a higher glass-transition temperature, where a high-boiling organic solvent and/or matting agent are used in amounts that are at the minimum required limit, or not at all. By this means, problems such as surface tackiness, adhesion to other materials, or self-blocking are prevented, while also preventing loss in adhesive properties with respect to the material to be provided with a protective layer. Additionally, it is preferable for a constitution to be used in which the content is varied in order to improve the hardness of the radiation-curing compound, or in order to improve adhesion with respect to the material to be provided with a protective layer.

[0017]

The protective layer forming material that contains the radiation-curing compound used in the present invention may also be cured by using a film hardener. When an organic solvent-based polymer is to be cured, the film hardeners described in Japanese Kokai Patent



Application No. Sho 61[1986]-199997 and Sho 58[1978]-215398 may be used. It is particularly desirable to use isocyanate-based film hardeners with polyester resins.

[0018]

Various types of additives such as antioxidants, antistatic agents, dispersants, stabilizers, pigments, slip agents and matting agents may be combined appropriately in the radiation-curing compound composition pertaining to the present invention. Antifade agents may also be used in the radiation-curing compound composition in ranges that have no affect on practical use, although they hinder curing. Examples of antifade agents include antioxidants, ultraviolet absorbers and some types of metal complexes. Examples of antioxidants include coumarone-based compounds, coumaran-based compounds, phenol-based compounds (e.g., hindered phenols), hydroquinone derivatives, hindered amine derivatives and spiroindane-based compounds. The compounds described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-159644 are also effective.

[0019]

Examples of ultraviolet absorbers are benzotriazole compounds (e.g., U.S. Patent No. 3,533,794), 4-thiazolidone-based compounds (e.g., U.S. Patent No. 3,352,681), benzophenone-based compounds (e.g., Japanese Kokai Patent Application No. Sho 56[1981]-2784), and other compounds described in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 54[1979]-48535, Sho 62[1987]-136641, and Sho 61[1986]-88256. The ultraviolet-absorbing polymers described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-260152 are also effective. Examples of metal complexes are the compounds described in U.S. Patent No. 4,241,155, columns 3-36 of U.S. Patent No. 4,245,018, columns 3-8 of U.S. Patent No. 4,254,195, Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 62[1987]-174741, Sho 61[1986]-88256 pp. 27-29, Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-75568 and Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-199248.

[0020]

Examples of useful antifade agents are described on pp. 125-137 of Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-215272. These antifade agents and ultraviolet absorbers can be included in the radiation-curing compound composition of the protective layer forming material. However, in order to prevent inhibition of curing, it is more preferable for the antifade agents to be included in the material to be provided with a protective layer prior to providing the protective layer, rather than in the material for forming the protective layer. The aforementioned antioxidants, ultraviolet absorbers and metal complex may be used in combinations.

[0021]

Various types of surfactants may also be present in the constitutive layers of the radiation-curing compound composition of the protective layer material. These surfactants may be used as coating auxiliaries, peeling enhancers, slip enhancers, antistatic agents and development promoters. Nonionic surfactants, anionic surfactants, amphoteric surfactants and cationic surfactants may be used. Specific examples thereof are described in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 62[1987]-173463 and Sho 62[1987]-183457. It is also preferable to use surfactants as dispersion auxiliaries when mold-release agents, antifade agents, ultraviolet absorbers, fluorescent brighteners and other hydrophobic compounds are to be dispersed in a water-soluble binder. In addition to the above surfactants, the surfactants described on pp. 37-38 of Japanese Kokai Patent Application No. Sho 59[1984]-157636 are particularly desirable.

[0022]

Matting agents may be used in the protective layer forming material. Examples of matting agents include silicon dioxide, polyolefin, polymethacrylate and other compounds described on p. 29 of Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-88256, as well as benzoguanamine resin beads, polycarbonate resin beads, AS resin beads and other compounds described in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 63[1988]-274944 and Sho 63[1988]-274952.

[0023]

The protective layer forming material may also contain organic fluorine compounds in order to achieve objectives such as slip property improvement, antistatic properties and peeling enhancement. Typical examples of organic fluorine compounds include solid fluorine compound resins such as tetrafluoroethylene resins or oily fluorine-based compounds such as fluorine oils, as well as the surfactants described in columns 8-17 of Japanese Kokoku Patent No. Sho 57[1982]-9053, Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 61[1986]-20944 and Sho 62[1987]-135826.

[0024]

In the protective layer forming material of the present invention, mold-release agents may be contained in the peeling layer and/or layers close to the support for the protective layer. Examples of mold-release agents that may be used include polyethylene wax, amide wax, silicone resin micropowder, fluoro resin micropowder and other solid or waxy substances; fluorine-based or phosphate ester-based surfactants; paraffin-based, silicone-based and

fluorine-based oils, and various other typical known mold-release agents. In addition to unmodified substances, carboxy-modified silicone oils, amino-modified silicone oils, epoxy-modified silicone oils, polyether-modified silicone oils, alkyl-modified silicone oils and other modified silicone oils may be used individually or in combinations or two or more types. Examples that can be cited are the various modified silicone oils described on pp. 6-18B of the technical paper "Modified Silicone Oils," issued by Shin-Etsu Silicone. When used in organic solvent-system binders, amino-modified silicone oils having groups that can react with the crosslinking agent of the binder (e.g., groups that can react with isocyanate) are effective. If the substance is to be emulsified or dispersed in water-soluble binder, on the other hand, then carboxy-modified silicone oil (e.g., product X-22-3710, manufactured by Shin-Etsu Silicone) or epoxy-modified silicone oil (e.g., product KF-100T, manufactured by Shin-Etsu Silicone) are preferred.

[0025]

The material for providing a protective layer pertaining to the present invention can have an interlayer between various layers such as the support, protective layer, peel layer or adhesion layer. The interlayer is composed of a constitutive material and thus also serves, for example, as a cushioning layer or color diffusion inhibition layer. Alternatively, the layer may have two or more functions, and in some cases, the layer also serves as an adhesive. Diffusion prevention layers for dyes, etc., act to prevent diffusion of thermal transfer dye to the support. Binders that constitute diffusion-prevention layers may be water-soluble or organic solvent-soluble binders, but water-soluble binders are preferred. Examples that are preferred include the aforementioned binders pertaining to the protective layer forming material, and gelatin.

[0026]

The protective layer, cushioning layer, diffusion prevention layer or adhesive layer that constitute the material for forming a protective layer pertaining to the present invention may also contain silica, clay, talc, diatomaceous earth, calcium carbonate, calcium sulfate, barium sulfate, aluminum silicate, synthetic zeolite, zinc oxide, lithopone, titanium oxide, alumina and other micropowders.

[0027]

Coating of the protective layer of the protective layer forming material pertaining to the present invention can be carried out using a well-known method to apply a coating liquid for forming the protective layer, e.g., a coating method carried out using a double roll coater, slit coater, air-knife coater, wire bar coater, slide hopper, spray coating, blade coater, doctor coater,

squeeze coater, comma coater, reverse-roll coater, transfer roll coater, extrusion coater, curtain coater or die coater, or an extrusion coating method or roll coating method.

[0028]

The method for laminating the protective layer forming material and material to be provided with a protective layer in the present invention involves the use of heat and/or pressure. Heat and/or pressure can be supplied by a means such as a common heated roller, laminator, hot stamp, electric hot plate, thermal head or laser.

[0029]

Typical examples pertaining to the method for curing the curing protective layer of the present invention will be presented, but examples are not restricted to those presented below. When electron beam irradiation is to be carried out, an electron beam accelerator is used wherein the acceleration voltage, from the standpoint of transmissive power or curing power, is 100-1000 kV, with 100-300 kV being preferred. It is preferable for the one-pass absorption quantity to be 0.5-20 Mrad. When the acceleration voltage or the electron beam irradiation quantity is lower than the ranges presented above, the transmissive power of the electron beam will be too low, and sufficient curing will not occur on the interior of the support. If these values are too high, on the other hand, energy efficiency will be compromised, and effects will appear such as loss of substrate strength. Quality will also be poor due to decomposition of the resin or additives. Examples of electron beam accelerators include electrocurtain systems, scanning systems and double scanning systems. If the concentration of oxygen is too high during electron beam irradiation, then curing of the electron beam curing resin will be impeded. It is thus preferable to carry out purging with nitrogen, helium, carbon dioxide or another inert gas, so that irradiation is carried out in an atmosphere in which the oxygen concentration is restricted to 600 ppm or below, with 400 ppm or below being preferred.

[0030]

With ultraviolet irradiation, it is preferable to use a lamp with a power of  $80 \text{ W/cm}^2$  or greater. For example, the lamp may be a low-pressure mercury lamp, medium-pressure mercury lamp, high-pressure mercury lamp or metal halide lamp. There are also ozone-less types of lamps that generate little ozone.

[0031]

Examples of the aforementioned laser light include light from an argon laser, krypton laser or other ionic gas laser, a copper vapor, gold vapor, cadmium vapor or other metal vapor

laser, a ruby, YAG or other solid-state laser, or a gallium-arsenide laser or other semiconductor laser that emits in the infrared region of 750-870 nm. However, from a practical standpoint, semiconductor lasers are effective in terms of size, cost, stability, reliability, durability and ease of modulation. With systems in which lasers are used, it is preferable for the protective layer forming material to contain a material that exhibits strong absorption of laser light. When laser light is used to irradiate a thermal transfer dye donor material, the absorbing material converts light energy to heat energy, and immediately transfers the heat to the radiation-curing material, thus heating it to the curing temperature. This absorbing material can be provided by forming a layer of a radiation-curing compound on an adhesive surface of the material to be provided with a protective layer, and/or by mixing it with the radiation-curing compound. The laser beam can be modulated with an electrical signal that conveys the form of the surface to be provided with the protective layer, so that the protective layer is heated and cured in only the regions where it is needed, thus producing the curing protective layer.

[0032]

#### Application examples

The present invention is described in additional detail below by providing application examples, but these examples convey only the gist of the invention. The invention is not restricted to the following specific examples.

(Application examples)

#### Production of material to be provided with a protective layer: R1-R4

##### Production of thermal transfer dye donor material (1)

The support that was used was a polyester film with a thickness of 6  $\mu\text{m}$  and a width of 50 mm, provided with a surface heat-resistant slip layer composed of thermosetting acrylic acid. The amount of sublimation thermal transfer dye and binder resin in the ink composition for dye-donor layer formation in the composition indicated below were varied as indicated in Table 1. A detection mark with a length of 10 mm was formed using rotogravure black printing ink on the surface of the support opposite the side of the heat-resistance slip layer. The liquid was applied in sequence from the surface at a length of 100 mm so that the applied amount after drying was 1.2  $\text{g}/\text{m}^2$ , thus producing the dye donor material (1).

[0033]

#### Ink composition for the thermal transfer dye donor layer coating

##### Yellow layer ink composition

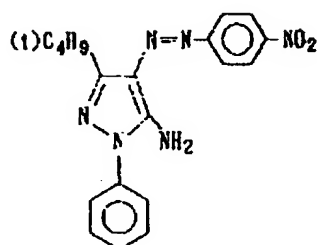
Dye (compound 1 below)

2.7 g

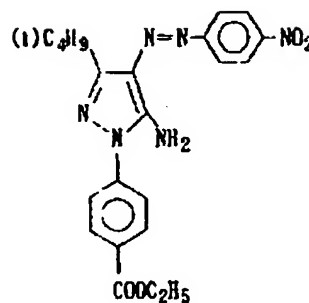
Dye (compound 2 below)	0.3 g
Polyvinyl butyral (Denka Butyral 5000A, manufactured by Denki Kagaku Kogyo)	3 g
Silicone oil (KF-857, manufactured by Shin-Etsu Chemical)	0.05 mL
Toluene	50 mL
Methyl ethyl ketone	50 mL
Polyisocyanate (Takenate D110N, manufactured by Takeda Chemical Industries)	0.05 mL

[0034]

[Structure 1]



① 化合物 1



② 化合物 2

Key: 1      Compound 1  
       2      Compound 2

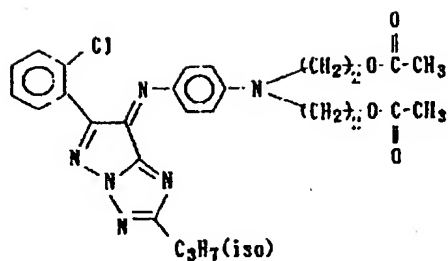
[0035]

Magenta layer ink composition

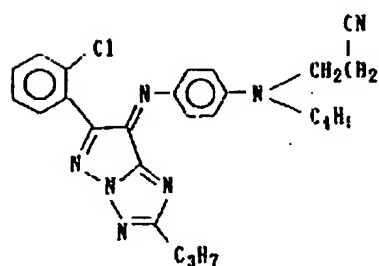
Dye (compound 3 below)	1.8 g
Dye (compound 4 below)	1.2 g
Polyvinyl butyral (Denka Butyral 5000A, manufactured by Denki Kagaku Kogyo)	3 g
Silicone oil (KF-96, manufactured by Shin-Etsu Chemical)	0.05 mL
Toluene	50 mL
Methyl ethyl ketone	50 mL
Polyisocyanate (Takenate D110N, manufactured by Takeda Chemical Industries)	0.05 mL

[0036]

[Structure 2]



① 化合物 3



② 化合物 4

Key: 1      Compound 3  
       2      Compound 4

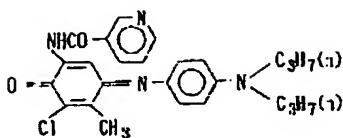
[0037]

Cyan layer ink composition

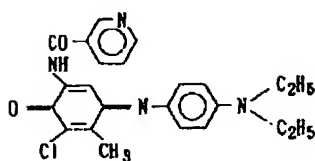
Dye (compound 5 below)	1.8 g
Dye (compound 6 below)	1.2 g
Polyvinyl butyral (Denka Butyral 5000A, manufactured by Denki Kagaku Kogyo)	3 g
Silicone oil (KF-96, manufactured by Shin-Etsu Chemical)	0.05 mL
Toluene	50 mL
Methyl ethyl ketone	50 mL
Polyisocyanate (Takenate D110N, manufactured by Takeda Chemical Industries)	0.05 mL

[0038]

[Structure 3]



① 化合物 5



② 化合物 6

Key: 1      Compound 5  
       2      Compound 6

[0039]

Production of dye acceptor material R-1

A dye acceptor layer coating liquid composition having the composition indicated below was applied to a laminated vinyl chloride card with a thickness of 760  $\mu\text{m}$  by a wire bar coating method so that the thickness after drying was 8  $\mu\text{m}$ . A thermal transfer dye accepting material R-1 was thus produced. The card was cut to produce a sample size of 100 x 140 mm.

[0040]

Dye acceptor material coating composition

Polyester resin (TP220, manufactured by Nippon Synthetic Chemical Industry)	100 g
Silicone oil (KF-857, manufactured by Shin-Etsu Chemical)	0.1 g
Polyisocyanate (KP90, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals)	10 g
Methyl ethyl ketone	400 mL
Toluene	100 mL



[0041]

## Production of dye accepting material R-2

The material was produced in the same manner as the dye accepting material R-1, with the exception that the dye accepting material coating composition of the dye accepting material R-1 was changed to the composition indicated below.

Dye accepting material coating composition

Polyvinyl butyral resin (S-Lec BLS, manufactured by Sekisui Chemical)	100 g
Polyisocyanate (KP90, manufactured by Dainippon Ink and Chemicals)	10 g
Methyl ethyl ketone	400 mL
Toluene	100 mL

[0042]

## Production of dye accepting material R-3

The same dye accepting layer coating liquid as used for dye accepting material R-1 was applied to a laminated white polyethylene terephthalate card with a thickness of 760  $\mu\text{m}$  using a wire bar coating method, so that the thickness after drying was 8  $\mu\text{m}$ . A thermal transfer dye accepting material R-3 was thus produced. The card was cut to produce a sample size of 85 x 54 mm.

[0043]

## Production of dye accepting material R-4

The same dye accepting layer coating liquid as used for dye accepting material R-2 was applied to a laminated white polyethylene terephthalate card with a thickness of 760  $\mu\text{m}$  using a wire bar coating method so that the thickness after drying was 8  $\mu\text{m}$ . A thermal transfer dye accepting material R-4 was thus produced. The card was cut to produce a sample size of 85 x 54 mm. The dye donor material (1) obtained in the manner described above and respective dye acceptor materials R-1 to R-4 were laminated so that the accepting layers and dye donor were in contact, and a thermal head was used in order to print a photographic face image from the side of the support of the thermal transfer dye donor material. Printing was carried out by stepwise variation over 2-15 msec of the pulse width, under conditions comprising an output of 0.3 W/dot and a dot density of 12 dots/mm. Materials to be provided with a protective layer R-1 to R-4 were thus formed.

[0044]

Production of protective layer forming materials P1 to P-26

Protective layer coating compositions having the compositions indicated below were applied, using a wire bar coating method, to a transparent polyethylene terephthalate film with a thickness of 100  $\mu\text{m}$ , so that the thickness after drying was 22  $\mu\text{m}$ . Materials for providing protective layers P-1 to P-26 were thus produced. The materials were cut to sample sizes of 100 x 60 mm.

Protective layer coating composition

Binder resin (indicated in Table 1)	x g
Radiation-curing compound (indicated in Table 1)	y-1 g
Radiation-curing compound (indicated in Table 1)	y-2 g
Reaction initiator (Irgacure 651)	
Methyl ethyl ketone	400 mL
Toluene	100 mL

[0045]

Table 1							
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
保護層形成材料 No.	バインダー樹脂	添加量 x (g)	紫外線硬化性化合物ウレタン系アクリレート	添加量 y <sub>1</sub> (g)	紫外線硬化性化合物多官能アクリレート	添加量 y <sub>2</sub> (g)	備考
P-1	ポリエステル樹脂 TP220 (日本合成化学製) ⑨	60	ウレタンアクリレート U-6MA ⑩ (新中村化学製)	24	ジベンジエチルメタクリレート AB530 ⑪ (新中村化学製)	16	
P-2	"	60	"	20	"	20	
P-3	"	60	"	16	"	24	
P-4	"	60	"	12	"	28	
P-5	アクリル樹脂ダイナール ⑫ (三菱レイヨン製)	60	"	16	"	24	
P-6	アクリル樹脂ダイナール ⑬ (積水化学製)	48 12	"	24	"	16	
P-7	"	"	"	20	"	20	
P-8	"	"	"	16	"	24	
P-9	"	"	"	12	"	28	

Key: 1 Protective layer forming material No.  
 2 Binder resin  
 3 Added amount x (g)  
 4 Urethane-based acrylate ultraviolet-curing compound

- 5 Added amount  $y_1$  (g)  
 6 Polyfunctional acrylate ultraviolet-curing compound  
 7 Added amount  $y_2$  (g)  
 8 Comments  
 9 Polyester resin TP220 (Nippon Synthetic Chemical)  
 10 Urethane acrylate U-6HA (Shin Nakamura Chemical)  
 11 Dipentaerythritol penta- and hexa-acrylate A9530 (Shin Nakamura Chemical)  
 12 Acrylic resin Dianal BR87 (Mitsubishi Rayon)  
 13 Acrylic resin Dianal BR87  
 Butyral resin S-Lec BLS (Sekisui Chemical)

[0046] [Table 2]

Table 1, continued

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
保護層形成材料 No.	バインダー樹脂	添加量 $x$ (g)	紫外線硬化性化合物ウレタン系アクリレート	添加量 $y_1$ (g)	紫外線硬化性化合物多官能アクリレート	添加量 $y_2$ (g)	備考
P-10	⑨ アクリル樹脂ダイナール BR87 ブチラル樹脂 S-Lec BLS (清水化学製)	48 12	⑩ ウレタンアクリレート U-6HA (新中村化学製)	8	⑪ ペンタエリスリトール- ヘキサアクリレート A9530 (新中村化学製)	32	
P-11	⑨ アクリル樹脂ダイナール BR87 ブチラル樹脂 S-Lec BLS	56 14	⑬ ウレタンアクリレート U-4HA	15	⑭ トリメチロールプロパン トリメタアクリレート (新中村化学製)	15	
P-12	⑫ "	"		12	"	18	
P-13	"	"		15	⑯ ペンタエリスリトール- テトラアクリレート (新中村化学製)	15	
P-14	"	"		12	"	18	
P-15	"	48 12	⑮ ウレタンアクリレート U-324A	15	⑰ ペンタエリスリトール- テトラアクリレート (新中村化学製)	15	
P-16	"	"	"	12	"	28	
P-17	"	"	"	12	⑱ トリメチロールプロパン トリメタアクリレート (新中村化学製)	28	
P-18	"	"	"	20	"	20	

- Key: 1 Protective layer forming material No.  
 2 Binder resin  
 3 Added amount  $x$  (g)  
 4 Urethane-based acrylate ultraviolet-curing compound  
 5 Added amount  $y_1$  (g)  
 6 Polyfunctional acrylate ultraviolet-curing compound  
 7 Added amount  $y_2$  (g)  
 8 Comments  
 9 Acrylic resin Dianal BR87  
 Butyral resin S-Lec BLS (Sekisui Chemical)  
 10 Urethane acrylate U-6HA (Shin Nakamura Chemical)

- 11 Dipentaerythritol penta- and hexa-acrylate A9530 (Shin Nakamura Chemical)  
 12 Acrylic resin Dianal BR87  
 Butyral resin S-Lec BLS (Sekisui Chemical)  
 13 Urethane acrylate U-4HA  
 14 Trimethylolpropane trimethacrylate (Shin Nakamura Chemical)  
 15 Urethane acrylate U-324A  
 16 Pentaerythritol triacrylate (Shin Nakamura Chemical)  
 17 Pentaerythritol tetra-acrylate (Shin Nakamura Chemical)  
 18 Trimethylolpropane trimethacrylate (Shin Nakamura Chemical)

[0047] [Table 3]

Table 1 (continued)

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
保護層形成材料 No.	バインダー樹脂	添加量 x (g)	紫外線硬化性化合物ウレタン系アクリレート	添加量 y <sub>1</sub> (g)	紫外線硬化性化合物多官能アクリレート	添加量 y <sub>2</sub> (g)	備考
P-19	アクリル樹脂ダイナール BR87 ブチラル樹脂 S-Lec BLS	48 12	ウレタンアクリレート U-6HA ⑩	16	トリメチロールプロパンアクリレート ジペンタエリスリトールペンタヘキサアクリレート ⑪	12 12	
P-20	⑨	"	"	16	ペンタエリスリトールアクリレート ジペンタエリスリトールペンタヘキサアクリレート ⑫	12 12	
P-21	"	"	"	16	"	6 18	
P-22	"	"	"	40		-	比較例
P-23	"	"	-	-	ジペンタエリスリトールペンタヘキサアクリレート A9530 ⑭	40	比較例
P-24	"	"	-	-	トリメチロールプロパンアクリレート ⑮	40	比較例
P-25	ポリエステル樹脂 TP220 ⑯	60	ウレタンアクリレート U-6HA ⑰	40	-	-	比較例
P-26	"	60	-	-	ジペンタエリスリトールペンタヘキサアクリレート A9530 ⑱	40	比較例

- Key: 1 Protective layer forming material No.  
 2 Binder resin  
 3 Added amount x (g)  
 4 Ultraviolet-curing compound urethane-based acrylate  
 5 Added amount y<sub>1</sub> (g)  
 6 Ultraviolet curing compound multifunctional acrylate  
 7 Added amount y<sub>2</sub> (g)  
 8 Comments  
 9 Acrylic resin Dianal BR87  
 Butyral resin S-Lec BLS  
 10 Urethane acrylate U-6HA  
 11 Trimethylolpropane triacrylate  
 Dipentaerythritol penta- and hexa-acrylate  
 12 Pentaerythritol tetra-acrylate  
 Dipentaerythritol penta- and hexa-acrylate

- 13 Comparative example
- 14 Dipentaerythritol penta- and hexa-acrylate A9530
- 15 Polyester resin TP220
- 16 Urethane acrylate U-6HA
- 17 Dipentaerythritol penta- and hexa-acrylate A9530
- 18 Trimethylolpropane triacrylate

[0048]

The protective layer forming materials P-1 to P-26 produced above were laminated with the respective materials to be provided with protective layers R-1 to R-4 by passing the materials through a laminator at 170°C, 9 kg/m<sup>2</sup> and 1 mm/sec, with the surfaces to be provided with protective layers in contact with the protective layers. The supports of the protective layer forming materials were then peeled off, and the materials were irradiated for 5 sec using a 400-W mercury lamp at a distance of 50 mm. In addition, using discretionary combinations from above, protective layer forming materials and materials to be provided with a protective layer were passed through the same laminator, with the protective layer and surface to be provided with a protective layer in contact. Subsequently, the materials were irradiated for 5 sec with the same mercury lamp, and the supports of the protective layer forming materials were peeled. The resulting materials are presented in Table 2 below.

[0049]

The peeling properties of the protective layer were visually observed for the resulting samples, and materials in which peeling readily occurred along with complete transfer were denoted by "O," materials in which partial separation occurred with lifting of the affixed surface were denoted by "Δ." Materials in which transfer was insufficient, or which allowed easy separation from the affixed surface, were denoted by "X." The results for the various materials are presented in Table 2.

[0050]

Testing regarding the abrasion resistance of the protective layers in the resulting materials was carried out as described in JIS K-6718-1983. A sapphire needle with a tip having a radius of curvature of 0.1 mm and a tip angle of 60°C was used with a surface hardness tester. Weight was applied uniformly at 200 g, and a travel speed of 5 mm/sec was used. Visual evaluation was carried out, and "O" denotes materials that were not marred at all, "Δ" denotes materials showing fine traces of friction, and "X" denotes damaged materials having hanging fragments or affixed powder. The results are presented in Table 2 below.

[0051]

The resulting samples were used, and the cards were bent from  $+90^\circ$  to  $-90^\circ$  parallel to the short side, using the middle of the long side as the center. The bending operation was repeated 5 times. The area around the fold at the surface of the protective layer was observed visually, and materials in which no modification occurred were indicated by "O," whereas materials in which cracking or spitting occurred were denoted by "X." The results are presented in Table 2.

[0052] [Table 4]

Table 2						
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
№	保護層付与材料№	被保護層付与№	剝離性	耐摩損性	耐折曲性	備 考
1	P-1	R-1	○	△	○	本発明
2	P-2	"	○	○~△	○	"
3	P-3	"	○	○	○	"
4	P-4	"	○	○	○	"
5	P-1	R-2	○	△	○	"
6	P-2	"	○	○~△	○	"
7	P-3	"	○	○	○	"
8	P-4	"	○	○	○	"
9	P-5	R-3	○	○	○	"
10	P-6	"	○	○	○	"
11	P-7	"	○	○	○	"
12	P-8	"	○	○	○	"
13	P-9	"	○	○	○	"
14	P-10	"	○	○	○	"
15	P-11	"	○	○	○	"
16	P-12	"	○	○	○	"
17	P-13	"	○	○	○	"
18	P-14	"	○	○	○	"
19	P-15	"	○	○	○	"
20	P-16	"	○	○	○	"
21	P-17	"	○	○	○	"
22	P-18	"	○	○	○	"
23	P-19	"	○	○	○	"
24	P-20	"	○	○	○	"
25	P-21	"	○	○	○	"
26	P-5	R-4	○	○	○	"

Key: 1 Protective layer forming material No.  
2 Material to be provided with a protective layer

- 3 Peeling properties  
 4 Abrasion properties  
 5 Bend resistance  
 6 Comments  
 7 Present invention

[0053] [Table 5]

Table 2 (continued)						
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
No	保護層付与材料No	被保護層付与No	剝離性	耐摩損性	耐折曲げ性	備 考
27	P-6	R-4	○	○	○	本発明
28	P-7	"	○	○	○	"
29	P-8	"	○	○	○	"
30	P-9	"	○	○	○	"
31	P-10	"	○	○	○	"
32	P-11	"	○	○	○	"
33	P-12	"	○	○	○	"
34	P-13	"	○	○	○	"
35	P-14	"	○	○	○	"
36	P-15	"	○	○	○	"
37	P-16	"	○	○	○	"
38	P-17	"	○	○	○	"
39	P-18	"	○	○	○	"
40	P-19	"	○	○	○	"
41	P-20	"	○	○	○	"
42	P-21	"	○	○	○	"
43	P-22	R-3	○	×	○	比較例
44	P-23	"	△	○	×	"
45	P-24	"	△	○	×	"
46	P-22	R-4	○	×	○	"
47	P-23	"	△	○	×	"
48	P-24	"	△	○	×	"
49	P-25	R-1	○	<	○	"
50	P-26	"	△	<	○	"
51	P-25	R-2	○	○	×	"
52	P-26	"	△	○	×	"

Key:	1	Protective layer forming material No.
	2	Material to be provided with a protective layer
	3	Peeling properties
	4	Abrasion properties
	5	Bend resistance
	6	Comments
	7	Present invention
	8	Comparative example

[0054]

As shown in Table 2, when a protective layer is formed on a material to be provided with a protective layer using the protective layer forming material of the present invention, superior productivity is possible due to the simple manufacturing procedure, and the material has excellent durability, particularly in regard to abrasion resistance.

[0055]

Effect of the invention

By using the protective layer forming material of the present invention, a simple procedure can be used in order to form a protective layer on a material to be provided with a protective layer, which has a transferred image such as that of an ID card. In addition, the ID card or other material that has been provided with the protective layer can be endowed with characteristics such as a superior abrasion resistance, breaking resistance, image retention properties and tamper-proofness.